

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-294580

(43)Date of publication of application : 25.12.1991

(51)Int.Cl.

D06M 15/356

C09K 3/16

D06M 11/28

D06M 13/352

H01B 5/12

// D06M101:32

(21)Application number : 02-093918

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 11.04.1990

(72)Inventor : MIZOGUCHI IKUO

## (54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE FIBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title fiber with high durability by dyeing a polyester textile with a disperse dye and by immersing the resultant textile in a treating solution containing a conjugated polymer-forming monomer and oxidative-polymerizing agent to produce a composite made up of said polymer and the textile.

**CONSTITUTION:** A polyester textile (in the form of yarn, nonwoven fabric, knitted fabric) is dyed with a disperse dye, and the resulting textile is immersed in a treating solution containing (A) a conjugated polymer-forming monomer (e.g. pyrrole, thiophene), (B) a dopant with acceptor nature (e.g. halogen, Lewis acid, proton acid) and (C) an oxidative-polymerizing agent (e.g. permanganic acid, chromic acid) to produce a composite made up of said polymer and the textile, thus obtaining the objective electrically conductive polyester fiber with high durability.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-294580

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)12月25日

D 06 M 15/356

C 09 K 3/16

D 06 M 11/28

13/352

H 01 B 5/12

// D 06 M 101:32

B

7043-4H

7244-5G

9048-3B

9048-3B

9048-3B

D 06 M 15/21

13/36

5/06

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 導電性繊維

⑦ 特 願 平2-93918

⑧ 出 願 平2(1990)4月11日

⑨ 発 明 者 溝 口 郁 夫 栃木県足利市大沼田町1015-5

⑩ 出 願 人 アキレス株式会社 東京都新宿区大京町22番地の5

⑪ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性繊維

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリエステル繊維を分散染料で染色したのち、電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーおよび酸化重合剤を含む処理液中に浸漬して、前記ポリエステル繊維に電子共役系ポリマーを複合化させてなる導電性繊維。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、導電性を有する繊維に関する。

〔従来の技術〕

従来、IC製造工場および引火性物質を取り扱う場所において、衣類に静電気が帯電していると静電気の放電によってICを破損したり、放電の火花が引火性物質に引火して爆発事故および火災などが発生する危険がある。このため、IC製造工場または引火性物質を取り扱う場所では、通常、作業者は静電気が帯電しないように導電性を有す

る衣類を着用している。

従来、衣類などの繊維製品に導電性を与えるには、例えば繊維中に直径10～15μm程度の極細のステンレス繊維を折り込んだり、繊維表面を硫化銅で被覆した直径15～30μm程度のアクリル繊維を用いるなどの方法が知られている。

しかしながら、極細のステンレス繊維を織り込んだ繊維製品は、非屈曲状態での耐久性に優れるものの製織が煩雑で、かつ体屈曲性に劣り、一方硫化銅で被覆したアクリル繊維よりなるものは、色相が限定されるという問題があった。

そこで、これらを解消する従来技術として、例えば本願出願人の出願による特願平2-46832号明細書に記載された導電性繊維がある。

このものは、例えば親水性の強い6-ナイロン、6,6ナイロンなどのポリアミド含有繊維に、ビロール系化合物(電子共役系ポリマーを形成しうるモノマー)を重合して繊維と複合化させることで導電性を与えたものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、前述したような本願出願人の出願した技術思想を、多種品目の製品化が期待できるポリエステル繊維に単に応用しようとしても、一般的にポリエステル繊維は難接着性を有するものであるため、ポリアミド含有繊維の場合のように単純にピロール系化合物を重合してポリエステル繊維と複合化させることはできない。すなわち、ポリエステル繊維は、レギュラーポリエステルのほかに、アニオン性基を導入したカチオン可染ポリエステルと呼称されるものが開発されているが、このカチオン可染ポリエステルは、塩基性染料により常温下で染色可能なものであり、ポリピロールとの接着性はレギュラーポリエステルに比較して若干良好となるものの、前記6-ナイロン、6,6ナイロンなどのポリアミド含有繊維に比べると、ポリピロールとの接着性が著しく低く、従ってピロール系化合物を良好にポリエステル繊維と複合化させることはできなかった。

本発明は、このような従来技術を背景になされたもので、耐久性に優れた導電性を有するポリエ

ステル繊維を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の導電性繊維は、ポリエステル繊維を分散染料で染色したのち、電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーおよび酸化重合剤を含む処理液中に浸漬して、前記ポリエステル繊維に電子共役系ポリマーを複合化させてなる導電性繊維を提供するものである。

本発明に使用されるポリエステル繊維は、グリコールとジカルボン酸の重縮合物あるいはオキシカルボン酸の重縮合物のようなポリエステを紡糸して得られる合成繊維で、本発明に使用されるポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレート繊維が好適である。

また、このポリエステル繊維の繊維形態は、例えばステープルファイバー、マルチフィラメント、紡績糸、織布、不織布、編布など、どのような形態のものでも使用できる。なお、この不織布は、ニードルパンチング法、スパンボンド法、メルトブロー法、ステッチボンド法、抄紙法のいずれの

方法で得られたものでもよい。

さらに、このポリエステル繊維は、ポリエステル単独で構成されるもののほかに、ナイロン、ビニロン、セルロース、ウール、シルク、綿、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリルなどの繊維を含むものでもよいが、ポリエステルの含有量が50重量%以上のものが好ましい。さらにまた、繊維自体の形態も単一組成の繊維であっても、海島型繊維、心鞘型繊維、分割型繊維、サイドバイサイド型繊維、交互配列型繊維などの複合繊維であってもよい。なお、このポリエステル繊維として、カチオン可染ポリエステルからなる繊維も使用できる。

また、本発明に使用される分散染料とは、水に不溶であるが、分散剤の存在で水に微粒子分散し、ポリエステル繊維に親和性を示す染料で、大部分が、アゾ染料およびアントラキノン染料であるが、黄色系染料の一部にニトロジフェニルアミン誘導体もある。一般に、分子量の比較的小さな構造で、

大部分置換アミノ基をもっている。また、水溶性基を含まず、分散性をよくするためにオキシアルキル基、シアノアルキル基などの非イオン性親水基をもつものが多い。

この分散染料としては、例えばAmacron (AAP)、Calcosperse (CCC)、Dianix Fast, Dianix Light (三菱)、Eastman Polyester (TE)、Esteroquinone (Fran)、Foron (S)、Genacron (G)、Interchem Polydye (IC)、Kayalon Polyester (化薬)、Latyl (Dup)、Miketon Polyester (三井)、Palanil (BASF)、Resoline (FBy)、Samaron (FH)、Sumikaron (住友)、Terasil (Ciba) などが挙げられる。

分散染料での染色は、常圧下でのキャリアー染

色法、高温高压下での染色法などがあるが、キヤリヤーの作業環境に及ぼす影響を鑑みて、一般的には高温高压下で行われる。

また、分散染料の染料濃度は、0.001～0.2重量%程度が好ましく、染色条件は、特に限定されず、通常の染色条件と同様でよいが、繊維に対して所定量が正確に均一に吸尽されていることが好ましい。

本発明の導電性繊維は、前記のようにして分散染料で染色されたポリエステル繊維を、電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーと接触させ、酸化重合剤の存在下にこのモノマーを重合させて繊維製品を複合化させてなるものである。

この電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーとは、分子構造中に共役二重結合を有するものであって、酸化によって、重合を起こす物質をいう。

代表的なものとしては、5員複素環式化合物が挙げられ、この5員複素環式化合物として本発明に好適に用いられるものとしては、ピロール、チオフェン、フラン、インドールまたはそれらの

酸、ペルオクソ二硫酸カリウムなどのペルオクソ酸類、ペルオクソ酸塩類；次亜塩素酸、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カリウムなどの酸素酸類、酸素酸塩類；塩化第二鉄、塩化第二銅、塩化第二錫、塩化第二カリウムなどの遷移金属塩化物；酸化銀などの金属酸化物類が挙げられる。これらの酸化重合剤のうち、ハロゲン類、ペルオクソ酸（塩）類、遷移金属塩化物などは、ドーバントとしての作用を有するため、これらを酸化重合剤として用いた場合には、特にほかのドーバントを併用する必要はないが、ドーバントと併用するとさらに導電性を向上することができる。また、そのほか酸化重合剤として、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過塩素酸第二銅、過塩素酸第二鉄などが使用でき、これらは単独または組み合わせで使用できる。

この電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーに対する酸化重合剤の使用量は、2～3モル倍、特に2モル倍程度が好ましい。

本発明では、分散染料で染色されたポリエステ

誘導体、例えばN-メチルピロール、3-メチルピロール、3-メチルチオフェン、3-メチルフラン、3-メチルインドールなどであるが、もとよりこれらに限定されない。

これらのモノマーは、好ましくはドーバントの存在下に酸化重合剤と接触させることにより重合される。

このドーバントとしては、一般に使用されるアクセプター性のドーバントならすべて使用できる。

アクセプター性のドーバントとしては、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン類；五弗化リンなどのルイス酸；塩化水素、硫酸などのプロトン酸；塩化第二鉄などの遷移金属塩化物；過塩素酸銀、フッ化ホウ素銀などの遷移金属化合物などが挙げられる。

また、酸化重合剤としては、過マンガン酸あるいは、過マンガン酸（塩）類；三酸化クロムなどのクロム酸類、硝酸銀などの硝酸塩類；塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン類；過酸化水素、過酸化ベンゾイルなどの加酸化物類；ペルオクソ二硫

ル繊維を、前記処理液中に浸漬し、この処理液中で電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーと酸化重合剤とを接触させる。

ポリエステル繊維を処理液で処理する方法としては、例えば①モノマーと酸化重合剤および必要に応じてドーバントを含有する処理液に、モノマーが実質的に重合する前にポリエステル繊維を浸漬する方法、②酸化重合剤と必要に応じてドーバントを含有する処理液と、モノマーを含有する処理液にポリエステル繊維を順次浸漬する方法、③酸化重合剤と必要に応じてドーバントを含有する処理液にポリエステル繊維を浸漬したのち、この処理液中にモノマーを添加する方法などが挙げられる。

①の方法によれば処理時間を短縮することができる。また、酸化重合剤は、モノマーに比べてポリエステル繊維への浸透性が低いため、②、③の方法のようにモノマー含有処理液による処理と酸化重合剤含有処理液による浸漬処理を別に行う方法を採用し、酸化重合剤含有処理液による浸漬処理

を先に行うことが好ましく、このようにするとポリエステル繊維中への酸化重合剤の含浸量が増大するため電子共役系ポリマーと、ポリエステル繊維との複合化が促進され、より優れた耐久性のある導電性が得られる。

これらの電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーおよび酸化重合剤が液体の場合、前記処理液としてこれらのをそのまま用いることもできるが、モノマー、酸化重合剤をそのまま用いた場合、特にモノマーと酸化重合剤とを混合した処理液中にポリエステル繊維を浸漬する方法では、処理液中でのポリマーの生成が早く、ポリエステル繊維とポリマーとの複合体の形成が妨げられて十分な導電性が得られない恐れがあるため、モノマー、酸化重合剤を適当な溶媒で希釈して用いることが好ましい。

この溶媒としては、水や一般に用いられている有機溶媒が使用でき、有機溶媒としては例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*t*-ブチルアルコール、*i*-ブ

チルアルコールなどの脂肪族アルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどの脂肪族ケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどの含窒素化合物あるいはこれらの混合物が挙げられ、これら溶媒の中からモノマー、ドーパント、酸化重合剤およびポリエステル繊維に応じて適宜選択して用いる。処理液中のモノマー濃度、酸化重合剤濃度は、ポリエステル繊維の材質、所望する導電度の大きさによっても異なるが、モノマー濃度は $5 \times 10^{-3} \sim 1$ モル濃度程度とすることが好ましく、酸化重合剤濃度は $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル濃度程度とすることが好ましい。なお、モノマー濃度は、ポリエステル繊維あたり0.01～5重量%程度が好ましい。

また、ドーパント濃度は、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times$

$10^{-2}$ モル濃度程度が好ましい。

ポリエステル繊維を処理液に浸漬する際の処理液温度は、与えられる導電性をより向上する上で、 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましく、特に $-20 \sim 5^\circ\text{C}$ が好ましい。また、ポリエステル繊維の浸漬時間はポリエステル繊維の材質、所望する導電度の大きさによっても異なるが、通常1～1時間程度である。

#### 〔作用〕

本発明の導電性繊維は、まず、ポリエステル繊維を分散染料で染色する。

そののち、この染色されたポリエステル繊維を電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーおよび酸化重合剤を含む処理液中に浸漬して、前記ポリエステル繊維に電子共役系ポリマーを複合化させる。

このようにすることで、あらかじめ分散染料で染色され、繊維のミクロ構造がルーズになっているポリエステル繊維に前記モノマーが吸着されやすくなり、該モノマーを重合することによって繊

維とポリマーとが複合化して耐久性を有する導電性繊維が得られる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されない。

##### 実施例1

単系2.0d.e、繊維長さ51mmのポリエステル繊維を、ニードルパンチングして得た200g/m<sup>2</sup>の不織布を、2.0g/l濃度のDiadavin EWN (Bayer A. G. 社製)で、60℃にて十分に洗浄して帯電防止剤、油剤などを完全に除去したのち、分散染料であるKayalon Polyester Blue FS (日本化薬製)を0.05重量%、ノニオン系均染剤を0.1重量%を含む130℃の染色液中に60分間浸漬して染色することにより、青色の不織布を得た。

次いで、この不織布をイオン交換水で十分に洗浄したのち、120℃で乾燥した。

次に、ピロール0.01モル/kg、塩化第二鉄

0.03モル/kgを含む水溶液(液温18℃)中に240分間浸漬したのち、充分に水洗し、60℃で乾燥した。

得られた不織布は、青味かかった黒色であった。

処理後の不織布の表面抵抗値は0.7kΩであり、耐光テスト(ブラックパネル温度63℃)を200時間行ったのちの表面抵抗値は $2 \times 10^6$ Ωであった。

#### 比較例1

ポリエステル繊維を分散染料で染色しない以外は、実施例1と同様にして不織布を得た。

得られた不織布の処理後の表面抵抗値は3kΩであり、耐光テスト(ブラックパネル温度63℃)を200時間行ったのちの表面抵抗値は20MΩを超えていた。

#### 〔発明の効果〕

本発明は、このようにポリエステル繊維を分散染料で染色したのち、電子共役系ポリマーを形成しうるモノマーおよび酸化重合剤を含む処理液中に浸漬して、前記ポリエステル繊維に電子共役系

ポリマーを複合化させてなる導電性繊維であるため、耐久性に優れた導電性を有するポリエステル繊維を得ることができる。

特許出願人            アキレス株式会社

代理人 弁理士        白 井 重 隆